

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-199172

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40  
4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40  
4/58

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-26160

(22)出願日 平成8年(1996)1月18日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山平 隆幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地  
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック  
内

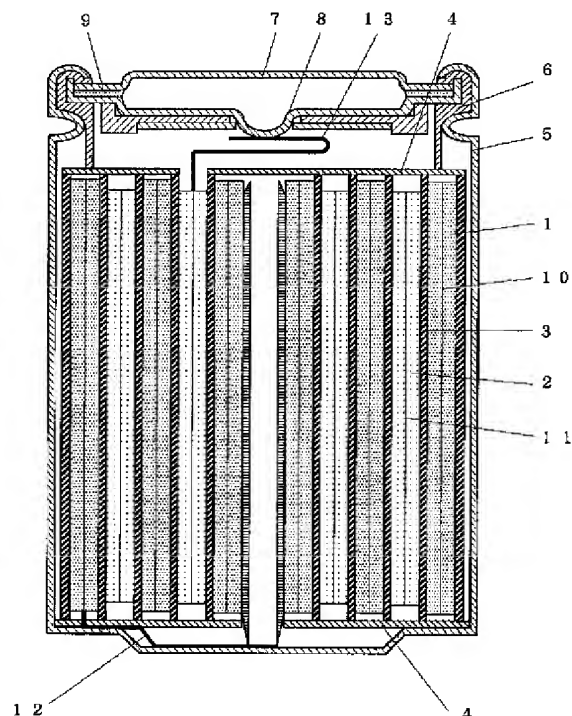
(74)代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーピング且つ脱ドーピングし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性を向上させる。

【解決手段】 リチウム含有複合酸化物を含む正極(2)と、リチウムイオンをドーピング且つ脱ドーピングし得る炭素材料を含む負極(1)と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水溶媒として、シュウ酸ジエステルの少なくとも一種を使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水溶媒が、少なくとも一種のシュウ酸ジエステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 シュウ酸ジエステルが、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸ジイソプロピル、シュウ酸メチルエチル、シュウ酸メチルプロピル及びシュウ酸エチルプロピルからなる群より選択された少なくとも一種である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 シュウ酸ジエステルが非水溶媒中に少なくとも1容量%含有されている請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 非水溶媒が、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び炭酸ブチレンからなる群より選択される環状炭酸エステルの少なくとも一種を更に含有する請求項1〜3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 シュウ酸ジエステルが非水溶媒中に1〜95容量%含有されている請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 環状炭酸エステルが非水溶媒中に5〜99容量%含有されている請求項5記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 非水溶媒が、炭酸ジエチルを更に含有する請求項4〜6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 シュウ酸ジエステルが非水溶媒中に1〜90容量%含有されている請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 環状炭酸エステルが非水溶媒中に5〜50容量%含有されており、炭酸ジエチルが非水溶媒中に5〜50容量%含有されている請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 リチウム含有複合酸化物が、式(1)

【化1】  $Li_xMO_2$  (1)

(式中、Mは遷移金属の少なくとも一種であり、xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ を満足する数である。)である請求項1〜9のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム含有複合酸化物を含有する正極と、リチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素材料を含有する負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解させてなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に関する。より詳しくは、高電圧且つ重負荷放電条件におけるサイクル特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される高エネルギー密度電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これらの電池では放電電位(約1.2V)が低く、電池重量および電池体積が大きく、エネルギー密度の高い電池の要求には十分には応えられていないのが実情である。

【0003】最近、これらの要求を満たす電池システムとして、金属リチウムやリチウム合金を負極とする非水電解液二次電池が注目され、盛んに研究が行われている。しかし、金属リチウムなどを負極とする非水電解液二次電池の場合、金属リチウムの溶解、析出時のデンドライト生成や析出リチウムの微細化のために、サイクル寿命や急速充電特性が実用上十分な特性を示さないという問題がある。

【0004】そこで、これらの問題を解決するために、リチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブ可能な物質、例えば炭素材料を負極とするリチウムイオン非水電解液二次電池の研究開発が活発化している。このような負極を使用する非水電解液二次電池は、リチウムが金属状態で存在しないため、金属リチウム負極に起因するサイクル特性の低下や急速充電特性の低下等に関する問題はなく、優れた電池特性を示す。また、ニッケル・カドミウム電池に比較しても、二次電池として必要とされる低自己放電性も改善されており、しかもメモリー効果もないという利点を有する。更に、正極に酸化還元電位の高いリチウム含有複合酸化物を用いることにより、電池の電圧(約4.2V)が高くなるため、高エネルギー密度の電池を実現できるという利点も有する。

【0005】ところで、このようなリチウムイオン非水電解液二次電池に用いられている非水電解液としては、 $LiPF_6$ などの電解質を環状炭酸エステル類又は鎖状炭酸エステル類などの非水溶媒に溶解したものが使用されている。中でも、非水溶媒として、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒を使用することが一般に推奨されている。このような混合溶媒を非水溶媒として使用することにより、高温条件下(例えば、夏季の自動車内や高温多湿雰囲気のある倉庫内等)でリチウムイオン非水電解液二次電池を保管あるいは使用した場合でもサイクル特性の劣化を抑制することができる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合有機溶媒を非水電解液二次電池の非水溶媒として使用した場合、高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性が十分とはいえず、更に改善することが求められていた。

【0007】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決

しようとするものであり、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーピング脱ドーピングし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性を向上させることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、電解液の非水溶媒としてシュウ酸ジエステルを使用することにより上述の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーピング脱ドーピングし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水溶媒が、シュウ酸ジエステルの少なくとも一種を含有することを特徴とする非水電解液二次電池を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、非水溶媒がシュウ酸ジエステルの少なくとも一種を含有することを特徴とする。これにより、非水電解液二次電池の高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性を向上させることができる。

【0011】このような効果が得られる理由は、明確ではないが次のように考えられる。

【0012】即ち、シュウ酸ジエステルは、通常の脂肪酸エステルと異なり2塩基酸のエステルであるので、従来の非水溶媒である炭酸プロピレンや炭酸ジエチルなどに比べ金属イオンとの反応性が高いために正極で分解され、それにより正極表面上に電極反応を阻害しないが不純物や溶媒分子の分解を妨げることができるような安定な皮膜を形成するためと考えられる。

【0013】本発明において使用するシュウ酸ジエステルとしては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸ジイソプロピル、シュウ酸メチルエチル、シュウ酸メチルプロピル、シュウ酸エチルプロピル等を好ましく挙げることができる。中でも、操作上の容易さの点からシュウ酸ジエチルが好ましい。

【0014】なお、これらのシュウ酸ジエステル類は二種以上を混合して使用することができる。

【0015】本発明において、非水溶媒の100%をこのようなシュウ酸ジエステルにより構成してもよいが、他の非水溶媒と必要に応じて混合して使用することができる。その場合、シュウ酸ジエステルの非水溶媒中の含有量は、少な過ぎるとサイクル特性の向上が望めないもので非水溶媒の少なくとも1容量%、好ましくは5容量%である。

【0016】シュウ酸ジエステル類と併用することのできる非水溶媒としては、従来よりリチウムイオン非水電

解液二次電池において用いられている非水溶媒、例えば、高誘電率溶媒である炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン等や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル等を挙げることができる。

【0017】特に、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び炭酸ブチレンからなる群より選択される環状炭酸エステルの少なくとも一種を使用することが好ましい。

10 【0018】非水溶媒を、シュウ酸ジエステルと環状炭酸エステルとの2成分混合系から構成した場合、シュウ酸ジエステルの非水溶媒中の含有量は、好ましくは1~95容量%、より好ましくは20~80容量%である。一方、このときの環状炭酸エステルの非水溶媒中の含有量は、好ましくは5~99容量%である。

【0019】本発明においては、シュウ酸ジエステルと環状炭酸エステルとの2成分に加えて、更に炭酸ジエチルを加えて3成分混合系から非水溶媒を構成することが、サイクル特性の点から好ましい。

20 【0020】非水溶媒を、シュウ酸ジエステルと環状炭酸エステルと炭酸ジエチルとの3成分混合系から構成した場合、シュウ酸ジエステルの非水溶媒中の含有量は、好ましくは1~90容量%、より好ましくは20~80容量%である。一方、このときの環状炭酸エステルの非水溶媒中の含有量は、好ましくは5~50容量%、より好ましくは10~40容量%であり、炭酸ジエチルの非水溶媒中の含有量は、好ましくは5~50容量%、より好ましくは10~45容量%である。

30 【0021】以上のような非水溶媒に溶解させて非水電解液を調製する際に使用する電解質としては、一般に、リチウム電池用として使用される $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を挙げることができる。これらは単独でも2種類以上を混合して用いることができる。

【0022】本発明のリチウムイオン非水電解液二次電池の正極としては、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を使用したものを使用する。これにより高いエネルギー密度の二次電池を構成することができる。

40 【0023】ここで、リチウム含有複合酸化物としては、従来よりリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられているものを使用することができ、特に式(1)

【0024】

【化2】 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (1)

(式中、Mは遷移金属、好ましくはCo、Ni及びMnの少なくとも一種であり、xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ を満足させる数である。)で表される化合物を好ましく使用することができる。式中xの値は、充放電状態により $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内で変化する。ここ

で、遷移金属MがMnである場合、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ のいずれも使用することができる。

【0025】なお、このようなリチウム含有複合酸化物から正極を形成するに際しては、公知の導電材や結着材等を添加することができる。

【0026】このようなリチウム含有複合酸化物は、例えばリチウム及び遷移金属Mのそれぞれの塩、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等を原料として製造することができる。例えば、所望の組成に応じてリチウム塩原料及び遷移金属M塩原料をそれぞれ計量し、十分に混合した後に酸素存在雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で加熱焼成することにより製造することができる。この場合、各成分の混合方法は、特に限定されるものでなく、粉末状の塩類をそのまま乾式の状態で混合してもよく、あるいは粉末状の塩類を水に溶解して水溶液の状態で混合してもよい。

【0027】本発明の非水電解液二次電池を構成する負極としては、リチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブ可能な炭素材料が用いられるが、このような炭素材料としては2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、結晶化しやすい原料を3000℃近くの高温で処理した高結晶性炭素材料等を使用することができる。例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、人造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などを使用することができる。中でも、(002)面の面間隔が3.70オングストローム以上、真密度が1.70g/cc未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを持たない低結晶性炭素材料や、負極合剤充填性の高い真比重が2.10g/cc以上の高結晶性炭素材料を好ましく使用することができる。

【0028】このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着材等を添加することができる。

【0029】本発明の非水電解液二次電池のセパレータ、電池缶、PTC素子、集電体等の他の構成については、従来のリチウムイオン非水電解液二次電池と同様とすることができる。また、電池の組み立て手順も従来と同様に行うことができる。

【0030】なお、本発明の非水電解液二次電池の電池形状については特に限定されず、必要に応じて円筒型形状、角型形状、コイン型形状、ボタン型形状等の種々の形状とすることができる。

【0031】以上説明したように、本発明の非水電解液二次電池は、非水溶媒として特定のシェウ酸ジエステルを使用することにより高電圧且つ重負荷放電条件下のサイクル特性が向上しているため、重負荷放電を必要とする近年の種々の小型電子機器の電源として適したものとなる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の非水電解液二次電池を実施例により具体的に説明する。

【0033】実施例1～21及び比較例1～2

図1に示す電池の断面図を参照しながら具体的に説明する。

【0034】（負極（1）の作製）石油ピッチに酸素を含む官能基を10～20%導入（酸素架橋）した後、不活性ガス中1000℃で焼成することにより、ガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料（(002)面の面間隔＝3.76オングストローム（X線回折測定による）；真比重＝1.58）を得た。

【0035】次に、得られた炭素材料を平均粒径10μmの粉末に粉碎した。この粉末90重量部と結着材としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを調製した。

【0036】そして、このスラリーを負極集電体（10）である10μm厚の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型を行うことにより帯状の負極（1）を作製した。

【0037】（正極（2）の作製）まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル対1.0モルの比率となるように混合し、900℃で5時間、空気中で焼成することにより $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0038】次に、この正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 91重量部と、導電材としてグラファイト6重量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調製した。

【0039】次に、このスラリーを正極集電体（11）である20μm厚のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型を行うことにより帯状の正極（2）を得た。

【0040】（非水電解液二次電池の作製）以上のように作製した帯状の負極（1）と正極（2）と、厚さが25μmの微多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ（3）とを順に積層してセンターピン（4）の回りに多数巻回することにより、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶（5）（外径13.8mm、高さ51.8mm）に適切に収まるような大きさの渦巻き電極体を作製した。

【0041】次に、この渦巻き電極体を電池缶（5）に収納し、その渦巻き電極体上下両面に絶縁板（4）を配置し、そして正極（2）及び負極（1）のそれぞれの集電を行うために、アルミニウムからなる正極リード（13）を正極集電体（11）から導出して電流遮断装置としてのPTC素子（9）を備えた安全弁装置（8）を介して電池蓋（7）に接続した。また、ニッケルからなる負極リード（12）を負極集電体（10）から導出して電池缶（5）に熔接した。

7

8

【0042】次に、電池缶(5)の中に、表1～表3に示す混合非水溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルの濃度で溶解させた非水電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布したガスケット(6)を介して電池蓋(7)と電池缶(5)とをかしめることで電池蓋(7)\*

\*を固定した。これにより、図1に示すような直径13.8mmで高さ50mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0043】

【表1】

(容量%)

	実施例							
非水溶媒	1	2	3	4	5	6	7	8
シュウ酸ジメチル	1	10	30	50	70	80	90	95
炭酸プロピレン	99	90	70	50	30	20	10	5

【0044】

※ ※【表2】

(容量%)

	実施例							
非水溶媒	9	10	11	12	13	14	15	
シュウ酸ジエチル	50	—	—	—	—	—	—	
シュウ酸ジプロピル	—	50	—	—	—	—	—	
シュウ酸ジイソプロピル	—	—	50	—	—	—	—	
シュウ酸メチルエチル	—	—	—	50	—	—	—	
シュウ酸メチルプロピル	—	—	—	—	50	—	—	
シュウ酸エチルプロピル	—	—	—	—	—	50	50	
炭酸プロピレン	50	50	50	50	50	50	—	
炭酸エチレン	—	—	—	—	—	—	50	

【0045】

★ ★【表3】

(容量%)

	実施例						比較例	
非水溶媒	16	17	18	19	20	21	1	2
シュウ酸ジエチル	1	10	40	60	80	90	—	—
炭酸プロピレン	45	45	30	20	10	5	50	—
炭酸エチレン	—	—	—	—	—	—	—	50
炭酸ジエチル	44	45	30	20	10	5	50	50

【0046】(電池性能の評価)このようにして作製した実施例1～21及び比較例1～2の円筒型非水電解液二次電池について、以下に示すサイクル寿命試験を行った。

【0047】温度23℃において、充電電圧4.20V、充電電流1000mAで充電時間2.5hの条件で充電を行い、続いて放電電流250mAで終止電圧2.75Vの条件で放電を行うサイクルを繰り返し、10サイクル目と100サイクル目の放電容量(Wh/1)を測定し、10サイクル目の放電容量に対する100サイ 40  
クル目の放電容量の比率を容量保持率(%)として算出した。得られた結果を表4に示す。

【0048】

【表4】

	放電容量(Wh/l)		容量保持率 (%)
	10サイクル目	100サイクル目	
実施例 1	220	180	81.8
2	240	205	85.4
3	260	235	90.4
4	240	215	89.6
5	260	235	90.4
6	265	240	90.6
7	230	200	87.0
8	210	180	85.7
9	240	215	89.6
10	265	230	90.4
11	260	225	86.5
12	265	230	86.8
13	260	220	84.5
14	250	210	84.0
15	250	210	84.0
16	250	225	90.0
17	260	230	88.5
18	265	235	88.7
19	265	240	90.6
20	250	230	92.0
21	220	180	81.8
比較例 1	230	180	78.5
2	245	185	75.5

【0049】表4の結果から、シュウ酸ジエステル類を非水溶媒として使用した実施例1～21の非水電解液二次電池は、非水溶媒として従来の環状炭酸エステルと炭

酸ジエチルとの混合溶媒を使用した比較例1～2の電池に比べ、容量維持率が改善されたことがわかる。

【0050】なお、実施例1～7の結果から、シュウ酸ジエチルに代表されるシュウ酸ジエステルと炭酸プロピレンとの2成分系の混合非水溶媒を使用した場合には、シュウ酸ジエステルの非水溶媒中の含有量の好ましい範囲が、少なくとも1～95容量%にあることがわかる。また、実施例16～21の結果から、シュウ酸ジエチルに代表されるシュウ酸ジエステルと炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの3成分系の混合非水溶媒を使用した場合

には、シュウ酸ジエステルの非水溶媒中の含有量の好ましい範囲が、少なくとも1～90容量%にあることがわかる。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーピング脱ドーピングし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性を向上させることができる。

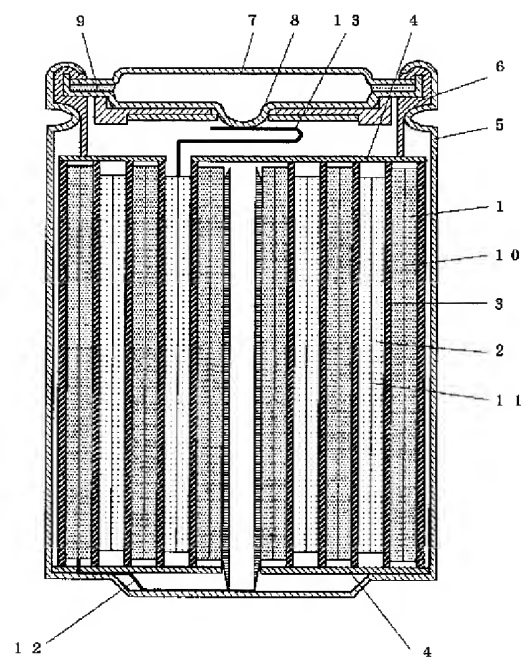
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の断面図である。

【符号の説明】

1 負極、2 正極、3 セパレータ、4 絶縁板、5 電池缶、6 ガスケット、7 電池蓋、8 安全弁装置、9 PTC素子、10 負極集電体、11 正極集電体、12 負極リード、13 正極リード

【図1】



**PAT-NO:** JP409199172A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 09199172 A  
**TITLE:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY  
**PUBN-DATE:** July 31, 1997

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
YAMAHIRA, TAKAYUKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

**APPL-NO:** JP08026160  
**APPL-DATE:** January 18, 1996

**INT-CL (IPC):** H01M010/40 , H01M004/58

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the cycle characteristic under the high-voltage, heavy-load discharge condition by using at least one kind of diester oxalate for a nonaqueous solvent in a nonaqueous electrolytic solution secondary battery.

**SOLUTION:** This nonaqueous electrolytic solution secondary battery is provided with a positive electrode 2 containing a lithium-containing composite oxide, a negative electrode 1 containing a carbon material capable of doping and undoping lithium ions, and a nonaqueous electrolytic



solution dissolved with a lithium salt electrolyte in a nonaqueous solvent. At least one kind of diester oxalate is used for the nonaqueous solvent. The cycle characteristic under the high-voltage, heavy-load discharge condition can be improved.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO